

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-010908

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

G01N 27/06

(21)Application number : 03-160429

(71)Applicant : YAMAMOTO RYUICHI
MEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 01.07.1991

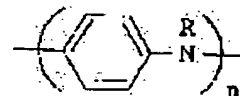
(72)Inventor : YAMAMOTO RYUICHI
SANO SHIGERU

(54) APPARATUS FOR MEASURING CONCENTRATION OF SULFURIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to detect the concentration of sulfuric acid readily by submerging a sensor part comprising a macromolecular compound, which is expressed with a specified formula and has such a property that the conductivity is changed in a single-valued function mode with the change in concentration of sulfuric acid, into sulfuric solution.

CONSTITUTION: A sensor part is submerged into the solution of sulfuric acid. A current is made to flow through the sensor part, and the conductivity of the sensor part is obtained. Thus, the concentration of the sulfuric acid is measured. As the sensor part, a macromolecular compound, which has the reacting property with the sulfuric acid and has such a property that the conductivity is changed in single-value function mode with the change in concentration of the sulfuric acid, is used. The macromolecular compound is the compound expressed by the formula (where R is the hydrogen group or hydrocarbon group and (n) is an integer of 2 or more), or a compound obtained by oxidizing the compound, or the polymer obtained by polymerizing aromatic amine compound by oxidation. It is also recommendable that the macromolecular compound is covered with another macromolecular compound or mixed with another macromolecular compound and used. The measuring range of the concentration of the sulfuric acid is 8-45%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2659631

[Date of registration] 06.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 06.06.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 0 9 0 8

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int. Cl.⁵

G 0 1 N 27/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7363-2 J

審査請求 未請求 請求項の数 5

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-160429

(22) 出願日 平成3年(1991)7月1日

(71) 出願人 000179878

山本 隆一

神奈川県横浜市緑区荏田南四丁目26番18号

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市緑区荏田南四丁目26番18号

(72) 発明者 佐野 茂

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硫酸濃度測定装置

(57) 【要約】

【目的】 硫酸の濃度を容易に測定できる硫酸濃度測定装置を提供することである。

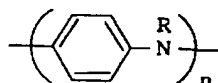
【構成】 硫酸溶液中にセンサー部を浸漬し、センサー部に電流を流してセンサー部の導電率を求めることによって硫酸濃度を求める硫酸濃度測定装置であって、センサー部として、硫酸と反応する性質を有し且つ硫酸濃度の変化に伴って一価関数的に導電率が変化する性質を有する高分子化合物を用いたことを特徴とするものである。硫酸との反応及びそれに伴う導電率の変化は硫酸濃度に対応しているので、センサー部即ち高分子化合物の導電率を求めれば、硫酸濃度が求められることとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】硫酸溶液中にセンサー部を浸漬し、センサー部に電流を流してセンサー部の導電率を求めることによって硫酸濃度を求める硫酸濃度測定装置であって、センサー部として、硫酸と反応する性質を有し且つ硫酸濃度の変化に伴って一価関数的に導電率が変化する性質を有する高分子化合物を用いたことを特徴とする硫酸濃度測定装置。

【請求項2】高分子化合物は、化1で示される化合物又はこれを酸化して得られる化合物で

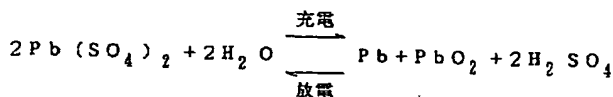
【化1】



(Rは水素基又は炭化水素基、nは2以上の整数である)ある請求項1記載の硫酸濃度測定装置。

【請求項3】高分子化合物は、芳香族アミン化合物を酸化によって重合させて得られた重合体である請求項1記載の硫酸濃度測定装置。

【請求項4】高分子化合物を、他の高分子化合物で被覆し又は他の高分子化合物と混合して用いる請求項1ないし3のいずれかに記載の硫酸濃度測定装置。



【0004】従来、硫酸濃度を測定する方法としては、①比重測定法、②屈折率測定法が知られている。しかし、①の方法では、浮子を用いて測定するので、自動読取が困難であり、制御系に電気信号として取出すのが困難であった。また②の方法では、測定対象とする硫酸溶液中に比較的長い光路を必要とし、また光を電気に変換する必要があり、このため測定装置が大規模で高価となっていた。

【0005】更に簡便な方法として、硫酸溶液中の電気伝導度を測定する方法が古くから知られている。しかし硫酸水溶液の電気伝導度は約30%の濃度で極大値を示すので、硫酸濃度は電気伝導度の一価関数にはならず(ジョン ウィレーアンドサンズ社発行、“エンサイクロペディア オブ ケミカル テクノロジー”、第2版、19巻、446頁、1969年(John Wiley & Sons社発行、“Encyclopedia of Chemical Technology”、second edition、19巻、446頁、1969年))、電気伝導度の値から硫酸濃度を一義的に求めることはできなかった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、硫酸の濃度を容易に測定できる硫酸濃度測定装置を提供することを目的とする。

【0007】

【請求項5】硫酸濃度が8～45%の範囲内にある請求項1ないし4のいずれかに記載の硫酸濃度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硫酸の濃度、特に鉛蓄電池の電解質に用いられている硫酸の濃度を容易に測定できる硫酸濃度測定装置に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】硫酸は工業的に広範囲において使用されており、その使用に際しては硫酸の濃度を把握することが要求される場合が多い。従って硫酸濃度を測定することは工業的に非常に意義のあることである。例えば鉛蓄電池では、下記の化2のように充放電に伴って硫酸濃度が変化するので、硫酸濃度を測定することによって鉛蓄電池の充放電電気を測定することができる。また簡単に測定できれば、鉛蓄電池の充放電電気を制御することができる。鉛蓄電池の充放電においては、硫酸濃度は通常8～45%程度の範囲で変化するので、この濃度範囲における測定が特に重要とされる。

【0003】

【化2】

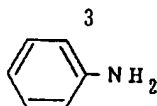
【目的を達成するための手段】本発明は、上記のような問題点に鑑みて、硫酸濃度の変化をその変化に対して一価関数的な相関関係のある電気的変化量として捕えようとしてなされたものである。即ち、本発明の硫酸濃度測定装置は、硫酸溶液中にセンサー部を浸漬し、センサー部に電流を流してセンサー部の導電率を求めることによって硫酸濃度を求める硫酸濃度測定装置であって、センサー部として、硫酸と反応する性質を有し且つ硫酸濃度の変化に伴って一価関数的に導電率が変化する性質を有する高分子化合物を用いたことを特徴とするものである。

【0008】ここで用いる高分子化合物は、硫酸と反応する性質を有し且つ硫酸濃度の変化に伴って一価関数的に導電率が変化する性質を有するものであれば、特に制限はない。しかし硫酸溶液がある程度の導電率を有することから、高分子化合物は相当大きな導電率を示すものであることが必要である。

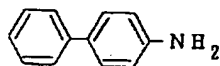
【0009】上記高分子化合物としては、例えば下記の化3～化7に示すような芳香族アミン化合物を電気化学的に又は酸化剤を用いて化学的に酸化して得られる重合物が好ましく用いられる。これらの重合物は分子中に酸と反応する窒素原子を有するという特徴を有している。

【0010】

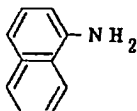
【化3】



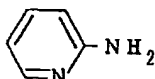
【0011】
【化4】



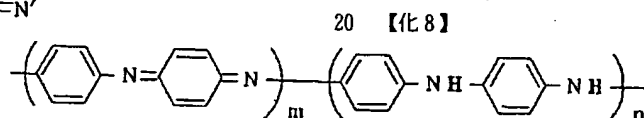
【0012】
【化5】



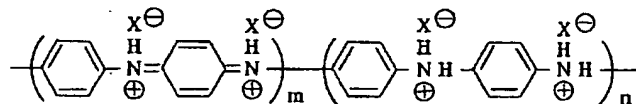
【0013】
【化6】



【0017】



* * 【化9】



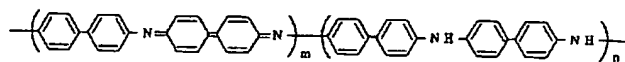
(HX: HCl, H₂SO₄ 等の酸)

【0018】また例えば化4に示す化合物は酸化して重合させると、下記の化10に示すエメラルディン塩基型類似構造体となり、これに酸が付加すると、下記の化11に示すエメラルディン酸型類似構造体となり、センサー部に有効に用いられる。もちろんセンサー部に用いら※

※れる高分子化合物は、芳香族アミンの酸化以外の方法によって合成されたものでも有効である。

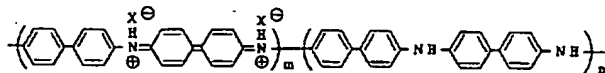
【0019】

【化10】



【0020】

★ ★ 【化11】



【0021】なお上記芳香族アミンは芳香環にアルキル基、アルコキシ基、アミド基、カルボキシル基等を有するものでもよい。また本発明に用いる高分子化合物としては、上記のもののほか、ポリ(ピロール-2, 5-ジ

イル)、ポリ(チオフェン-2, 5-ジイル)、ポリ(アリーレンビニレン)などのπ共役高分子やそれらの置換誘導体の内、硫酸と反応し硫酸濃度の変化と共に一価関数的に導電率を変化させるものを用いてもよい。上

記高分子化合物において、芳香環や置換基の種類を適宜選択すれば、その高分子化合物の塩基性や、硫酸濃度の測定範囲や測定感度がコントロールされる。

【0022】また上記高分子化合物の酸付加反応のコントロール、硫酸溶液中での上記高分子化合物の安定性のコントロール等の目的に応じて、上記高分子化合物を、汎用高分子化合物（例えばナイロン等）である他の高分子化合物やセラミック等で被覆したり、これらと混合したりして用いてもよい。

【0023】センサー部に加える電流は、目的に応じて直流、交流のいずれでもよい。またセンサー部の導電率は、センサー部即ち上記高分子化合物を流れる電流値又は電気抵抗値を測定することにより得られる。

【0024】鉛蓄電池においては硫酸濃度が8～45%の範囲で変化するので、この範囲に硫酸濃度がある場合に本発明の装置を用いることは、意義のあることである。

【0025】なお本発明の装置は、硫酸水溶液中の硫酸濃度の測定に限定して用いられるものではなく、有機溶媒中の硫酸濃度の測定にも用い得るものである。また化

8において塩酸が付加しているように、本発明の装置

は、硫酸に限らず、他の酸（例えば塩酸等）の濃度測定にも用い得るものである。

【0026】

【作用】本発明に用いる高分子化合物の導電率は硫酸濃度に対応している。従ってセンサー部即ち高分子化合物の導電率を求めれば、硫酸濃度が求められることとなる。

【0027】請求項2記載の高分子化合物及び請求項3記載の芳香族アミン化合物を酸化して得られた重合物は、分子中に酸と反応する窒素原子を有しているので、硫酸との反応が確定的に生じ、導電率の変化がはっきりと生じる。

【0028】上記高分子化合物を、他の高分子化合物で被覆したり、他の高分子化合物と混合したりして用いると、上記高分子化合物への酸の接近がコントロールされることとなるので、上記高分子化合物の酸付加反応や、硫酸溶液中での上記高分子化合物の安定性等がコントロールされる。

【0029】

【実施例】まず、阿部等によって報告されている方法（例えば高分子学会予稿集、38巻、2139頁、1989）によって、N-メチルピロリドンに可溶なポリアニリンを合成した。即ち、アニリンを、硫酸及び塩酸を含む水溶液中でベルオキシニル硫酸アンモニウムを用いて酸化重合させて粉末状高分子を得、これをアンモニア水で処理してエマルディン塩基型のポリアニリンを得た。

【0030】次に、このポリアニリンをN-メチルピロ

リドンに溶解し、得られた溶液を基板上に展開し、溶媒を真空下で気化させて除いて黒ないし濃紫色の厚さ89 μ mのフィルムを得た。このフィルムを7.2mm \times 10.5mmの長方形に切り取り、切取ったフィルムの短い方の2辺を導電性カーボンペースト（フルウチ化学株式会社製）を用いてそれぞれ白金線（直径0.25mm）に接続してセンサー部を作製した。

【0031】このセンサー部を19℃の硫酸水溶液中に浸し、センサー部の2本の白金線の間に0.50Vの直流電圧を印加した時の電気抵抗値を測定し、この測定値からセンサー部のフィルムの導電率を求めた。なお0.50Vの印加電圧では、硫酸水溶液中の水の電気分解による電流は殆んど無視できる。また硫酸水溶液に浸す前のフィルムは、 10^{-3} S cm $^{-1}$ 以下の導電率を示し、事実上絶縁体であった。その結果、硫酸濃度を、8%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%と増加させるにつれて、上記フィルムの導電率は、2.4 S cm $^{-1}$ 、3 S cm $^{-1}$ 、3.1 S cm $^{-1}$ 、3.2 S cm $^{-1}$ 、3.3 S cm $^{-1}$ 、3.4 S cm $^{-1}$ 、3.4 S cm $^{-1}$ 、3.5 S cm $^{-1}$ と略単調に増加した。またその後、センサー部を8%の硫酸水溶液に浸すと、フィルムの導電率は略元の値（2.4 S cm $^{-1}$ ）に戻った。

【0032】このように、上記センサー部のフィルムの導電率は、硫酸濃度と一価関数的な相関関係にあり、硫酸濃度の変化と共に変化する。従ってフィルムの導電率を求めることによって、硫酸濃度を求めることができる。

【0033】

【発明の効果】以上のように本発明の硫酸濃度測定装置によれば、センサー部の導電率を求めることにより硫酸濃度を求めることができる。センサー部の導電率は容易に求めることができるので、本発明の装置によれば、硫酸濃度を容易に測定することができる。

【0034】特に請求項2記載の高分子化合物及び請求項3記載の芳香族アミン化合物を酸化して得られた重合物は、分子中に酸と反応する窒素原子を有しているので、硫酸との反応が確定的に生じ、導電率の変化がはっきりと生じる。従って上記重合物を用いれば、硫酸濃度をより正確に測定することができる。

【0035】上記高分子化合物を、他の高分子化合物で被覆したり、他の高分子化合物と混合したりして用いると、上記高分子化合物の酸付加反応や、硫酸溶液中での上記高分子化合物の安定性等をコントロールすることができる。従って硫酸濃度の測定を安定した状態で行うことができる。

【0036】硫酸濃度が8～45%の範囲にある場合に本発明の装置を用いれば、鉛蓄電池の充放電電流量の測定、制御に当たって意義のある測定を行なうことができる。